Studium rozkladných produktů filmotvorných aminů v podmínkách 570°C a 17 MPa

Study of decomposition products of film forming amines under conditions of 570°C and 17 MPa

Rudasová P.¹, Sajdl P.²

¹ Doosan Škoda Power s.r.o.

² VŠCHT Praha, Ústav energetiky

E-mail: pavla.rudasova@doosan.com

Hlavní cíl této práce byl zaměřen na studium rozkladných produktů filmotvorných aminů, které se používají jako ochrana zařízení proti povrchové korozi při častých krátkodobých odstávkách. Filmotvorné aminy jsou směs těkavých alkalizačních a kontaktních organických aminů, které chrání jak vodní tak parní prostředí. Bylo potvrzeno, že organická látka není stabilní při vysoké teplotě a rozkládá se na organické kyseliny s krátkým řetězcem (octová, mravenčí), které snižují hodnotu pH a zvyšují hodnotu vodivosti.

In this work, the main aim is focused on the decomposition products of film-forming amines which are used as corrosion protection of devices against surface corrosion at frequent short outages. Filming amines are a mixture of volatile alkaline and contact organic amines, which protect both the water and the steam environment. It was confirmed, the organic matter is not stable at high temperature and decomposes to organic acids with short chain (acetic, formic) which decrease pH value and increase conductivity value.

ÚVOD

V současné době se provoz klasických elektráren začíná přizpůsobovat špičkovému provozu nebo paroplynovému, tzn. s častými odstávkami na krátkou dobu (1-3 dny), a je tedy nutné řešit vhodnou konzervaci povrchů materiálu, který po vychladnutí stroje především v nízkotlaké části turbíny trpí korozním napadením. Jako vhodné řešení se opět vrací „staronové“ organické filmotvorné aminy (film forming amine, FFA), které byly zkoumány už v 70. - 80. letech minulého století především v Sovětském svazu [1,2]. Na povrchu vytváří hydrofobní film, který zabrání průniku vzduchu a zkondenzované páry k základnímu materiálu a tím i korozi.

Současné moderní FFA jsou směsí alkalizačních a kontaktních aminů, které chrání povrch materiálu v kapalně i plynné fázi (Obr. 1) a zároveň prostředí alkalizují [3]. Jako příklad alkalizační složky se dá uvést etanolamin nebo cyklohexylamin, jako kontaktní složka např. oktadecylamin.

Obecně přítomnost organických látek (jak organické znečištění, tak cíleně použítá organická činidla) v okruhu představuje nežádoucí účinky, jako jsou korozivní pro-

dukty jejich tepelného rozkladu, ovlivnění lokálního pH při kondenzaci páry v solné zóně a Wilsonovo linii, ovlivnění katexované vodivosti nebo snížení užité kapacity iontů. Uváděné hodnoty katexované vodivosti v kondenzátu se pohybují mezi 0,3-0,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ale celkový stav povrchu turbíny při kontrolách je označován jako velmi čistý ve výborné kondici [4]. Navíc jejich správné použití může zkrátit dobu najíždění a snížit transport korozních produktů v kotli při najíždění. Bylo prokázáno, že zlepšují účinnost bloku díky vlivu na proces nukleace vodních kapek, Obr. 2 [5,6].

Obr. 1. Adsorpce aminu na povrch materiálu (1 – adsorpce, 2 – iontové interakce, 3 – Van der Waalsovy síly) [3]

Fig. 1. Adsorption of amine on a material surface (1 – adsorption, 2 – ionic interaction, 3 – Van der Waals forces) [3]

a)

b)

Obr. 2. Nesmáčivý povrch díky aplikaci FFA (ilustrativní foto)
Fig. 2. A hydrophobic surface due to an application of FFA (illustrative photo)

PRŮBĚH TESTŮ

Cíl prováděných prací byl zaměřený na porovnání změny hodnot katexované vodivosti, hodnot pH a rozkladných produktů v kapalně (zásobní nádrž) a plynné fázi (autokláv) při tepelném rozkladu FFA. Byly zvoleny vysoké parametry teploty a tlaku jako simulace podmínek průchodu nadávkovaného aminu kotlem a přehřívákem.

Byly testovány dva komerčně dostupné filmotvorné aminy označené jako C1 a C3 o koncentraci 300 ppm v demi vodě (15 l). Amin C1 obsahoval více alkalizační složky než kontaktní, zatímco amin C3 obsahoval více kontaktní složky a méně alkalizační. Testy probíhaly v jednoduchém parovodním okruhu, který byl sestaven ze zásobní nádrže, která byla propojena s autoklávem trubkami z korozi-vzdorné oceli, a výstup z autoklávu by opět propojen s nádrží. Nádrž byla probublávaná argonem pro odstranění vzduchu a s tím byl odstraněn i oxid uhličitý vznikající rozkladem organických látek. Roztok byl vysokotlakým čerpadlem pomalu pumpován do autoklávu a teplotu dosahoval při průchodu trubičkou

($\varnothing 6 \times 1$ mm, materiál SS 316) a víkem autoklávu, takže trubička a víko fungovaly jako přehřev. Tlak byl stejný od čerpadla až po pojišťovací ventil. Teplota autoklávu byla měřena termočlánkem uvnitř v jímce. Na výstupu z autoklávu stačí roztoku přirozené chlazení trubky vzduchem, aby se teplota dostala na pokojovou teplotu 25°C. Kapalně vzorky byly odebírány z přepouštěcího (N) a odběrového (A) ventilu.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Naměřené hodnoty pH, vodivosti a přítomnost organických kyselin jsou uvedeny v Tab. 1 a 2, graficky znázorněny na Obr. 3 a 4. Hodnoty jsou pro přehlednost rozděleny na vzorky odebrané ze zásobní nádrže a z autoklávu. Na první pohled je vidět, že amin C1 obsahuje kromě kyseliny mravenčí navíc kyselinu octovou. S tím je spojená i vyšší hodnota vodivosti a pokles hodnoty pH ve vodní fázi. Navíc jsou všechny parametry závislé na změně teploty, při zvýšení došlo k nárůstu hodnot vodivosti v obou fázích, při poklesu teploty

Obr. 3. Naměřené chemické parametry pro amin C1
Fig. 3. Measured chemical parameters for amine C1

Obr. 4. Naměřené chemické parametry pro amin C3
Fig. 4. Measured chemical parameters for amine C3

Tab. 1. Naměřené hodnoty v autoklávu (A) a nádrži (N) u aminu C1 / Measured values of pH, specific conductivity and concentration of formic and acetic acids in autoclave (A) and in tank (N) for amine C1

Čas [h]	Název vzorku	T [°C]	pH	Vodivost [μS/cm]	Kyselina mravenčí [mg/l]	Kyselina octová [mg/l]
0	C1-1A	577	–	–	–	–
19	C1-2A	577	7,03	83,5	5,24	0,2
43	C1-3A	577	7,03	85,6	4,09	0,34
70,5	C1-4A	577	6,97	88,7	3,25	0,33
90,95	C1-5A	577	7,03	90,1	2,68	0,21
141	C1-6A	577	7,12	91,3	1,3	0,14
145,5	C1-7A	599	7,1	94,1	1,1	0,15
162,8	C1-8A	551	7,28	91,3	–	–
167,5	C1-9A	527	7,46	89,8	1,1	0,41
186,5	C1-10A	501	7,76	90,2	0,65	0,56
189	C1-11A	501	–	87,7	–	–
0	C1-1N	577	9,61	39,4	–	–
19	C1-2N	577	9,4	39,3	1,14	0,42
43	C1-3N	577	9,05	42,7	1,97	0,31
70,5	C1-4N	577	8,79	57,5	2,49	0,32
90,95	C1-5N	577	8,44	68,9	2,71	0,32
141	C1-6N	577	7,64	83,8	2,19	0,24
145,5	C1-7N	599	7,64	84	–	–
162,8	C1-8N	551	7,65	86,6	1,78	0,28
167,5	C1-9N	527	7,7	87	–	–
186,5	C1-10N	501	7,87	87,1	1,23	0,33
189	C1-11N	501	–	84,9	–	–
	Test	demi		<0,05		

Tab. 2. Naměřené hodnoty v autoklávu (A) a nádrži (N) u aminu C3 / Measured values of pH, specific conductivity and concentration of formic and acetic acids in autoclave (A) and in tank (N) for amine C3

Čas [h]	Název vzorku	T [°C]	pH	Vodivost [μS/cm]	Kyselina mravenčí [mg/l]	Kyselina octová [mg/l]
3,5	C3 2A b	562,8	7,89	51,5	8,38	not found
3,5	C3 2A a	562,8	–	–	8,44	„
3,5	C3 2A b	562,8	–	–	7,74	not found
21,7	C3 3A	564	7,68	54,2	–	„
46	C3 4A b	562	7,59	51,2	7,03	„
46	C3 4A a	562	–	–	7,01	„
53,7	C3 5A b	584	7,31	53,6	6,67	„
70,25	C3 6A a	582,7	7,28	65,6	6,11	„
70,25	C3 6A b	582,7	–	–	5,84	„
77,75	C3 7A b	583,3	7,26	67,5	5,48	„
107,7	C3 8A	583	–	–	3,63	„
107,7	C3 8A	583	–	–	3,68	„
141,7	C3 9A a	583,6	6,87	62,9	1,58	„
149	C3 10A a	586,6	6,94	65,3	2,68	„
149	C3 10A b	583,6	–	–	2,62	„
149	C3 10A c	583,6	–	–	2,62	„
0	C3 2N	551,6	8,95	9,9	–	„
21,7	C3 3N	564	8,72	22,9	1,65	„
46	C3 4N	562	8,41	24,3	2,88	„
53,7	C3 5N	584	8,69	26,4	3,09	„
70,25	C3 6N	582,7	8,56	35,4	–	„
77,75	C3 7N	583,3	8,55	38,8	3,63	„
107,7	C3 8N	583	–	–	4,04	„
150	C3 9N	583	7,55	51,3	3,45	„
	Test	demi		<0,05		

došlo ke zvýšení hodnoty pH a zvýšení koncentrace kyseliny octové u aminu C1. V obou případech je vyšší koncentrace kyseliny mravenčí v parní fázi, což potvrzuje její schopnost tékat do páry, v kapalně fázi je koncentrace přibližně stejná, okolo 2-3 ppm. Koncentrace kyseliny octové v kapalně i plynne fázi je skoro konstantní, a to do 0,5 ppm.

Kromě úbytku výchozích složek (amin nebyl kontinuálně dávkován do nádrže) a vzniku organických kyselin (mravenčí), byly hmotnostní spektrometrií nalezeny i složky, které vznikly během testu a mohou mít vliv na zvýšení hodnoty pH (Obr. 5 pro amin C3). Jedná se o butanolamin, který byl v kapalně fázi potvrzen, a další složky se sumárním vzorcem C_4H_9ON v parní fázi i kapalně fázi a $C_4H_{11}N$ v parní fázi, které zatím nejsou identifikovány.

Obr. 5. Rozkladné produkty vznikající v kapalně a plynne fázi, relativní porovnání je vztaženo k prvnímu vzorku v kapalně fázi (TIC = celková iontová odezva)

Fig. 5. Decomposition products created in liquid and gas phases, relative comparison owing to the first sample in the liquid phase (TIC = Total Ion Current)

ZÁVĚR

Z naměřených dat je jasné, že za vysokých parametrů (teplota, tlak) dochází k rozkladu organických aminů na organické kyseliny s krátkým řetězcem, které zvyšují hodnotu vodivosti a snižují hodnotu pH. Větší koncentrace kyseliny mravenčí byla nalezena v parní fázi, což potvrzuje její schopnost tékat do páry. Kyselina octová byla navíc nalezena u filmotvorného aminu, který obsahoval větší obsah alkalizující složky, její koncentrace byla velice nízká (v porovnání s kyselinou mravenčí) a téměř konstantní v kapalně i plynne fázi. Dále byly hmotnostní spektrometrií nalezeny i složky, které mohou zvyšovat hodnotu pH daného prostředí a tím působit pufrálně na kyselé složky. Potvrzen byl butanolamin v kapalně fázi, další složky zatím nebyly identifikovány.

LITERATURA

1. Petrova T.I., Kashinsky V.I., Zonov A.A., Trishin E.P., *PowerPlant Chemistry* **2000**, 2 (10), 601.
2. Beecher J. *Power* **1981**, 74.
3. Betova I., Bojinov M., Saario T. Film-Forming Amines in Steam/Water Cycles –structure, properties, and influence on corrosion and deposition processes. Research report SAFIR VTT-R-03234-14, 2014.
4. Hoock B., Hater W., de Bache A. *PowerPlant Chemistry* **2015**, 17 (5), 283.
5. Bursik A., Dooley B. Organics: A Retrospective Look at Fossil Plant Cycle Chemistry and the Possible Requirements for the Future, International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, Stuttgart, Germany, 2005
6. Moran F. Použití přípravků na bázi organických aminů pro úpravu chemických režimů kotlů, konference Chemie energetických oběhů III, Praha, 2000.